

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-208225

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

C01G 29/00
H01B 3/00
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 21/8247
H01L 29/788
H01L 29/792

(21)Application number : 08-013054

(71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1996

(72)Inventor : KANEHARA TAKAO
KOIWA ICHIRO
MITA MITSURO

(54) FORMING METHOD OF FERROELECTRIC THIN FILM AND COATING LIQUID FOR FORMATION OF THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the wettability of a thin film with a lower electrode by specifying the structural component of a coating liquid for the formation of a thin film.

SOLUTION: When a ferroelectric thin film comprising a Bi laminar compd. containing Sr, Bi and Ta as the component elements is formed by a wet method, a methoxypropanol soln. containing each metal alkoxide of Sr, Bi and Ta is used as a coating liquid. Thereby, the wettability of the ferroelectric thin film thus formed with Pt which is generally used as a material for the lower electrode can be improved. Therefore, since a short circuit between the upper electrode and the lower electrode can be avoided, a ferroelectric nonvolatile memory can be produced with good production yield. Moreover, a ferroelectric thin film comprising a Bi laminar compd. containing Nb or Ti instead of Ta can be also produced by the same method as above-mentioned, and the same performance can be realized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The formation method of the ferroelectric thin film characterized by using the methoxy propanol solution containing the metal alkoxide of Sr, Bi, and each Ta as application liquid in forming the ferroelectric thin film which consists of Bi (bismuth) stratified compound which contains Sr (strontium), Bi (bismuth), and Ta (tantalum) as a component element with a wet method.

[Claim 2] the ferroelectric thin film which consists of Bi (bismuth) stratified compound which contains Sr (strontium), Bi (bismuth), and Nb (niobium) as a component element -- a wet method -- forming -- hitting -- as application liquid -- Sr, Bi, and Nb -- the formation method of the ferroelectric thin film characterized by using the methoxy propanol solution containing each metal alkoxide

[Claim 3] The formation method of the ferroelectric thin film characterized by using the methoxy propanol solution containing the metal alkoxide of Sr, Bi, and each Ti as application liquid in forming the ferroelectric thin film which consists of Bi (bismuth) stratified compound which contains Sr (strontium), Bi (bismuth), and Ti (titanium) as a component element with a wet method.

[Claim 4] Application liquid for thin film formation characterized by making a solvent into methoxy propanol including the metal alkoxide of Sr, Bi, and each Ta in the application liquid for forming the ferroelectric thin film which consists of Bi (bismuth) stratified compound which contains Sr (strontium), Bi (bismuth), and Ta (tantalum) as a component element with a wet method.

[Claim 5] the application liquid for forming the ferroelectric thin film which consists of Bi (bismuth) stratified compound which contains Sr (strontium), Bi (bismuth), and Nb (niobium) as a component element with a wet method -- setting -- Sr, Bi, and Nb -- the application liquid for thin film formation characterized by making a solvent into methoxy propanol including each metal alkoxide

[Claim 6] Application liquid for thin film formation characterized by making a solvent into methoxy propanol including the metal alkoxide of Sr, Bi, and each Ti in the application liquid for forming the ferroelectric thin film which consists of Bi (bismuth) stratified compound which contains Sr (strontium), Bi (bismuth), and Ti (titanium) as a component element with a wet method.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the formation method of a ferroelectric thin film, and the application liquid for thin film formation.

[0002]

[Description of the Prior Art] Bi stratified compound thin film which contains Sr as a component element attracts attention. Compared with the PZT system material thin film which was the center of research and development conventionally as a ferroelectric thin film, it is because there is little polarization reversal fatigue (reference 1: "the collection of the 12th ferroelectric application meeting lecture drafts, p57 -58, 1995", and reference 2: "the collection of the 12th ferroelectric application meeting lecture drafts, p139 -140, 1995" reference).

[0003] This Bi stratified compound thin film can be formed by the spin applying method like a sol gel process or an organic-metal part solution method (the MOD method). In forming by the spin applying method like a sol gel process or the MOD method, it melts to a solvent the organic metal (the source of a component element may be called hereafter) of each component element which constitutes Bi stratified compound first. And after dropping this mixed organic-metal solution (application liquid may be called hereafter) on a substrate and carrying out a spin application, it heat-treats at an elevated temperature.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in forming the thin film of Bi stratified compound by such spin applying method, the wettability of the thin film to a ground changes with each source of a component element and solvents to be used. When applying this thin film to for example, ferroelectric non-volatile memory, the wettability of this thin film needs to be good to the lower electrode used as the ground in which a thin film is formed. If the wettability of a thin film is bad when the application liquid used as the material of a thin film is applied on a lower electrode, the case where it is dotted with the portion which the front face of a lower electrode exposes, for example, and it is formed will arise. If it does so, the up electrode and lower electrode which sandwich a thin film will be short-circuited in the portion (short). Moreover, the case where it is formed to a lower electrode after the thin film has floated partly arises. If it does so, impression of the electrical signal to a thin film will not be performed as a request, for example. The method of forming a ferroelectric thin film with sufficient wettability to a lower electrode is desired.

[0005]

[Means for Solving the Problem] When the artificer concerning this application etc. tries formation of the thin film of Bi stratified compound which contains Sr, Bi, and Ta (or Nb or Ti) as a component element using various sources of a component element and solvents, then, according to the kind of solvent When the wettability to the ground of the produced thin film changed and methoxy propanol was used especially as a solvent, it found out that the general wettability to platinum (Pt) as a lower electrode material of ferroelectric non-volatile memory improved.

[0006] For this reason, it is characterized by using the methoxy propanol solution containing the metal alkoxide of Sr, Bi, and each Ta as application liquid in forming the ferroelectric thin film which consists of Bi (bismuth) stratified compound which contains Sr (strontium), Bi (bismuth), and Ta (tantalum) as a component element with a wet method according to the formation method of the 1st ferroelectric thin film this invention.

[0007] moreover, the ferroelectric thin film which consists of Bi (bismuth) stratified compound which contains Sr (strontium), Bi (bismuth), and Nb (niobium) as a component element according to the formation method of the 2nd ferroelectric thin film this invention -- a wet method -- forming -- hitting -- as application liquid -- Sr, Bi, and Nb -- it is characterized by using the methoxy propanol solution containing each metal alkoxide

[0008] Moreover, it is characterized by using the methoxy propanol solution containing the metal alkoxide of Sr, Bi, and each Ti as application liquid in forming the ferroelectric thin film which consists of Bi (bismuth) stratified compound which contains Sr (strontium), Bi (bismuth), and Ti (titanium) as a component element with a wet method according to the formation method of the 3rd ferroelectric thin film this invention.

[0009] Since the wettability to general Pt as a material of a lower electrode of a thin film improves when a ferroelectric thin film is formed as application liquid using the methoxy propanol solution containing each metal alkoxide of Sr, Bi, and Ta (or Nb or Ti), a possibility that an up electrode and a lower electrode may short-circuit, for example is avoidable. Therefore, ferroelectric non-volatile memory can be formed with the sufficient yield, for example.

[0010] Moreover, according to the 1st application liquid for thin film formation of this invention, in the

application liquid for forming the ferroelectric thin film which consists of Bi stratified compound which contains Sr, Bi, and Ta as a component element with a wet method, it is characterized by making a solvent into methoxy propanol including the metal alkoxide of Sr, Bi, and each Ta.

[0011] Moreover, according to the 2nd application liquid for thin film formation of this invention, in the application liquid for forming the ferroelectric thin film which consists of Bi stratified compound which contains Sr, Bi, and Nb as a component element with a wet method, it is characterized by making a solvent into methoxy propanol including the metal alkoxide of Sr, Bi, and each Nb.

[0012] Moreover, according to the 3rd application liquid for thin film formation of this invention, in the application liquid for forming the ferroelectric thin film which consists of Bi stratified compound which contains Sr, Bi, and Ti as a component element with a wet method, it is characterized by making a solvent into methoxy propanol including the metal alkoxide of Sr, Bi, and each Ti.

[0013] Since the wettability to general Pt as a material of a lower electrode of a thin film improves when it reaches and a ferroelectric thin film is formed using the 3rd application liquid, these [1st], the 2nd, and, realization of ferroelectric non-volatile memory with few possibilities that an up electrode and a lower electrode may short-circuit, for example is expectable. Here, let the amount of each component element at the time of adjusting application liquid be an amount according to the composition required of a ferroelectric thin film. Moreover, the amount of a solvent is determined mainly in consideration of the membranous quality of the viscosity required of application liquid, and the paint film formed etc.

[0014]

[Example] Hereafter, the example of each invention of this application is explained. Numerical conditions, such as the material of construction which the following explains and is mentioned and its amount, the processing time, processing temperature, and thickness, are only the suitable examples of these invention within the limits. Therefore, these invention is not limited only to these conditions.

[0015] 1. At the example of formation ***** of the application liquid for ferroelectric thin film formation, and the ferroelectric thin film using it, it is the application liquid for ferroelectric thin film formation. (Application liquid may be called hereafter.) The Bi(bismuth) n-butoxide which is a source of Bi (Bi3 (OC four H9)), And it considered as the methoxy propanol solution which makes a solvent methoxy propanol (C4 H10O2) including Ta (tantalum) ethoxide (Ta5 (OC two H5)) which is a source of Ta. The applicant himself has got the source of the source of Sr, Bi, and each Ta by composition here. If it states briefly, it will compound as follows.

[0016] ** The source of Sr source (Sr ethoxy ethoxide)

Sr ethoxy ethoxide is compoundable according to the following reaction formulae (1) and (2). First, metallic sodium is dissolved in ethoxy ethyl alcohol, and Na (sodium) ethoxy ethoxide (C2 H5 OC2 H4 ONa) is compounded (refer to reaction formula (1)). This reaction is performed at a room temperature among nitrogen atmosphere. And this Na (sodium) ethoxy ethoxide is made to react with a strontium chloride (SrCl2), and Sr ethoxy ethoxide is compounded (refer to reaction formula (2)).

[0017]

$2\text{Na} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{ONa} + \text{H}_2 \dots (1)$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{ONa} + \text{SrCl}_2 \rightarrow \text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaCl} \dots (2)$

** The source of Bi source (Bin-butoxide)

Bin-butoxide is compoundable according to the following reaction formulae (3) and (4). First, metallic sodium is dissolved in n-butyl alcohol and Na(sodium) n-butoxide (C4 H9 ONa) is compounded (refer to reaction formula (3)). This reaction is performed at a room temperature among nitrogen atmosphere. And this Na(sodium) n-butoxide is made to react with a bismuth trichloride (BiCl3), and Bi(bismuth) n-butoxide is compounded (refer to reaction formula (4)).

[0018]

$2\text{Na} + 2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow 2\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa} + \text{H}_2 \dots (3)$

$3\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa} + \text{BiCl}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 + 3\text{NaCl} \dots (4)$

** The source of Ta source (Ta ethoxide)

Ta ethoxide is compoundable according to the following reaction formulae (5) and (6). First, metallic sodium is dissolved in ethyl alcohol and Na (sodium) ethoxide (C2 H5 ONa) is compounded (refer to reaction formula (5)). This reaction is performed at a room temperature among nitrogen atmosphere. And this Na (sodium) ethoxide is made to react with a tantalum pentachloride (TaCl5), and Ta (tantalum) ethoxide is compounded (refer to reaction formula (6)).

[0019]

$2\text{Na} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2 \dots (5)$

$3\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{TaCl}_5 \rightarrow \text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5 + 5\text{NaCl} \dots (6)$

Since each source of the source obtained by the above-mentioned composition melts into the solvent for application liquid adjustment in high concentration more, it is desirable.

[0020] The application liquid of an example was prepared by mixing each methoxy propanol solution of Sr ethoxy ethoxide, Bin-butoxide, and Ta ethoxide at a predetermined rate. It prepared so that the mole ratio of Sr, Bi, and Ta in application liquid might be set to Sr:Bi:Ta=0.7:2.3:2 and the mol concentration of a methoxy propanol solution might specifically become in mol [0.25 / // l. and].

[0021] When this application liquid is used, in the ferroelectric thin film and concrete target which consist of Bi stratified compound which contains Sr, Bi, and Ta as a component element, it is Sr0.7 Bi2.3 Ta 2O9. A ferroelectric thin film (a SrBiTaO thin film may be called hereafter) can be formed on a substrate using the following methods of being one of the wet methods.

[0022] At this example, it is SiO2 with a thickness of 1000Å on Si wafer with a thickness of 0.6mm as a

substrate. The film was formed and what carried out spatter formation of the Pt film with a thickness of 600A was used on it. And this application liquid was dropped on Pt film of this substrate, rotate in 5 seconds immediately after it, the pan was made to rotate a substrate for 30 seconds by 2000rpm by 500rpm, and the application film was formed. This application film was dried for 15 minutes at 150 degrees C, and temporary baking during 25 minutes was carried out at 460 more degrees C. By temporary baking, it is completely burned down by the amount of [in an application film] organic substance. After performing processing from formation of this application film to temporary baking four totals further 3 times, the temperature up was carried out to 800 degrees C by 10-degree-C heating rate for /in oxygen atmosphere, and it held at 800 degrees C for 1 hour. The SrBiTaO thin film with a thickness of 0.2 micrometers was formed as mentioned above.

[0023] 2. Measure the current which flows to the SrBiTaO thin film (the SrBiTaO thin film of an example may be called hereafter) formed by the analysis above-mentioned method of a ferroelectric thin film using pA meter (the product made from YHP, 4140BpA METER/DC VOLTAGE SOURCE), and compute current density (A/cm²). For this reason, first, Pt film of a circular configuration with 0.3 micrometers [in thickness] and a diameter of 0.2mm was formed with a 150-piece spatter and well-known patterning technology on the SrBiTaO thin film, the temperature up was carried out to 800 degrees C by 10-degree-C heating rate for /in oxygen atmosphere after that, heat treatment held for 30 minutes at 800 degrees C was performed, and the sample for amperometries was formed. In this sample, Pt film by the side of a substrate was used as the lower electrode, and it was considered by using 150 Pt films on a SrBiTaO thin film as an up electrode that they were 150 capacitor elements (a lower electrode is an electrode common to 150 capacitor elements.) of simple structure. And about this 150 capacitor element, when voltage was impressed to inter-electrode [up-and-down], respectively, the size of the current which flows to inter-electrode [these] was investigated, and each current density was computed further. In addition, the value which broke by area of an up electrode the current value which flows to inter-electrode is current density.

[0024] Moreover, except for having used as a solvent what mixed methoxy propanol and ethyl alcohol the amount of said every instead of methoxy propanol, 150 capacitor elements were similarly produced using the application liquid of the same composition as an example about the SrBiTaO thin film (the SrBiTaO thin film of the example of comparison may be called hereafter) formed by the same method as an example, and it computed as an example of comparison over an example also about such current density.

[0025] And when those calculation results were examined, it turns out that the group division of the 150 capacitor elements is carried out by the size of current density. For example, in each of an example and the example of comparison, when the voltage of 1.0 (V) was impressed to inter-electrode [these] by using a lower electrode as a negative electrode, having used the up electrode as the positive electrode, it was able to distinguish among 150 capacitor elements to that whose current density is 10⁻⁸ - 10⁻⁶ (A/cm²) grade, and 10⁻² (A/cm²) grade and an extremely big thing. If, as for this, the ferroelectric film is inserted between up-and-down electrodes, if the wettability of a thin film is bad and the thin film is missing in part to becoming small, an up electrode and a lower electrode will short-circuit current density, and it will be thought that the function as a capacitor element is not achieved. For this reason, since (a) current density is the capacitor element by which the capacitor element of 10⁻⁸ - 10⁻⁶ (A/cm²) grade was inserted into the electrode of the upper and lower sides of a ferroelectric, it is possible to measure the hysteresis characteristic.

[0026] (b) It is dotted with the portion into which the up electrode and the lower electrode have short-circuited the capacitor element of ten to 2 (A/cm²) grade, and current density has not inserted the ferroelectric thin film. For this reason, it is impossible to measure the hysteresis characteristic.

[0027] Since it said, the capacitor element of (a) was made into "the measurable dot", by making the capacitor element of (b) into "the dot which cannot be measured", each number of dots was investigated and the sample of an example and the example of comparison was shown in Table 1.

[0028]

[Table 1]

	比較例	実施例
測定可能なドット数	23	144
測定不可能なドット数	127	6

ヒステリシス特性を測定可能なドット数の比較

[0029] To the number of dots with the measurable sample using the SrBiTaO thin film of the example of comparison being 23 pieces among 150 pieces, the measurable number of dots of the sample using the SrBiTaO thin film of an example is increasing rapidly with 144 pieces among 150 pieces, and this shows that the wettability to the lower electrode of the SrBiTaO thin film of an example is improving so that he can understand also from this table 1.

[0030] the application liquid with which the above effect contains Nb alkoxide instead of Ta alkoxide -- using -- formation -- in a thin film, i.e., the ferroelectric thin film which consists of Bi stratified compound which contains Sr, Bi, and Nb as a component element, it is obtained similarly the bottom As a Nb alkoxide, pentaethoxy niobium (Nb5 (OC two H5)) can be used, for example.

[0031] Moreover, in the ferroelectric thin film which consists of Bi stratified compound which contains Sr, Bi and Ti as the thin film formed instead of using the application liquid containing Ti alkoxide, i.e., a component element, it is obtained similarly. [Ta alkoxide] As a Ti alkoxide, tetrapod ethoxy titanium (Ti4 (OC two H5))

can be used, for example.

[0032]

[Effect of the Invention] The methoxy propanol solution containing the metal alkoxide of Sr, Bi, and Ta (or Nb or Ti) is used as application liquid in forming the ferroelectric thin film which consists of Bi stratified compound which contains Sr, Bi, and Ta (or Nb or Ti) as a component element with a wet method according to the formation method of the ferroelectric thin film this invention so that clearly also from the explanation mentioned above.

[0033] For this reason, the wettability to general Pt as a material of a lower electrode of the formed ferroelectric thin film improves, and realization of ferroelectric non-volatile memory with few possibilities that an up electrode and a lower electrode may short-circuit can be expected.

[0034] Moreover, according to the application liquid for thin film formation of this invention, the application liquid for forming the ferroelectric thin film which consists of Bi stratified compound which contains Sr, Bi, and Ta (or Nb or Ti) as a component element with a wet method consists of methoxy propanol solutions containing the metal alkoxide of Sr, Bi, and Ta (or Nb or Ti).

[0035] For this reason, when a ferroelectric thin film is formed using this application liquid, the wettability to general Pt as a material of the lower electrode of a thin film improves, and realization of ferroelectric non-volatile memory with few possibilities that an up electrode and a lower electrode may short-circuit can be expected.

[0036]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208225

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 29/00			C 0 1 G 29/00	
H 0 1 B 3/00			H 0 1 B 3/00	F
H 0 1 L 27/108			H 0 1 L 27/10	6 5 1
21/8242			29/78	3 7 1
21/8247				

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-13054	(71) 出願人	000000295 沖電気工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月29日	(72) 発明者	金原 隆雄 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気 工業株式会社内
		(72) 発明者	小岩 一郎 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気 工業株式会社内
		(72) 発明者	見田 充郎 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気 工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大垣 孝

(54) 【発明の名称】 強誘電体薄膜の形成方法、薄膜形成用塗布液

(57) 【要約】

【課題】 下部電極の材料として一般的なP tに対するぬれ性が良好な、強誘電体薄膜の湿式法による形成方法、およびそれに用いる薄膜形成用塗布液を提供する。

【解決手段】 薄膜形成用塗布液をS r、B i、およびT a (またはN bまたはT i) の成分元素の金属アルコキシドを含み、溶媒がメトキシプロパノールである構成のものとする。この塗布液を用いて、湿式法により形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分元素としてSr（ストロンチウム）、Bi（ビスマス）、およびTa（タンタル）を含むBi（ビスマス）層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するに当たり、

塗布液として、Sr、Bi、およびTaそれぞれの金属アルコキシドを含むメトキシプロパノール溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項2】 成分元素としてSr（ストロンチウム）、Bi（ビスマス）、およびNb（ニオブ）を含むBi（ビスマス）層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するに当たり、

塗布液として、Sr、Bi、およびNbそれぞれの金属アルコキシドを含むメトキシプロパノール溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項3】 成分元素としてSr（ストロンチウム）、Bi（ビスマス）、およびTi（チタン）を含むBi（ビスマス）層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するに当たり、

塗布液として、Sr、Bi、およびTiそれぞれの金属アルコキシドを含むメトキシプロパノール溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項4】 成分元素としてSr（ストロンチウム）、Bi（ビスマス）、およびTa（タンタル）を含むBi（ビスマス）層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するための塗布液において、

Sr、Bi、およびTaそれぞれの金属アルコキシドを含み、溶媒をメトキシプロパノールとしたことを特徴とする薄膜形成用塗布液。

【請求項5】 成分元素としてSr（ストロンチウム）、Bi（ビスマス）、およびNb（ニオブ）を含むBi（ビスマス）層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するための塗布液において、

Sr、Bi、およびNbそれぞれの金属アルコキシドを含み、溶媒をメトキシプロパノールとしたことを特徴とする薄膜形成用塗布液。

【請求項6】 成分元素としてSr（ストロンチウム）、Bi（ビスマス）、およびTi（チタン）を含むBi（ビスマス）層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するための塗布液において、

Sr、Bi、およびTiそれぞれの金属アルコキシドを含み、溶媒をメトキシプロパノールとしたことを特徴とする薄膜形成用塗布液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】この発明は、強誘電体薄膜の形成方法、および薄膜形成用塗布液に関する。

【0002】

【従来の技術】成分元素としてSrを含むBi層状化合物薄膜が注目されている。強誘電体薄膜として従来研究

開発の中心であったPZT系材料薄膜に比べ、分極反転疲労が少ないからである（文献1：「第12回強誘電体応用会議講演予稿集、p57-58、1995」および文献2：「第12回強誘電体応用会議講演予稿集、p139-140、1995」参照）。

【0003】このBi層状化合物薄膜はゾルゲル法や有機金属分解法（MOD法）のようなスピン塗布法で形成することが出来る。ゾルゲル法やMOD法のようなスピン塗布法で形成する場合には、先ずBi層状化合物を構成する各成分元素の有機金属（以下、成分元素源と称する場合がある。）を溶媒に溶かす。そして、この混合有機金属溶液（以下、塗布液と称する場合がある。）を基板上に滴下しスピン塗布した後、高温で熱処理する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなスピン塗布法でBi層状化合物の薄膜を形成する場合には、使用する各成分元素源や溶媒により、下地に対する薄膜のぬれ性が変化する。この薄膜を、例えば、強誘電体不揮発性メモリに適用する場合等は、薄膜が形成される下地となる下部電極に対して、この薄膜のぬれ性が良好である必要がある。薄膜の材料となる塗布液を下部電極上に塗布したとき、薄膜のぬれ性が悪いと、例えば下部電極の表面が露出してしまう部分が点在して形成されてしまう場合が生じる。そうすると、薄膜を挟む上部電極と下部電極は、その部分において短絡（ショート）してしまう。また、下部電極に対し、薄膜が一部で浮いた状態で形成されてしまう場合が生じる。そうすると、例えば薄膜への電気信号の印加が所望通り行われな。強誘電体薄膜を下部電極に対し、ぬれ性良く形成できる方法が望まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願に係る発明者等は、種々の成分元素源や溶媒を用いて、成分元素としてSr、Bi、およびTa（またはNbまたはTi）を含むBi層状化合物の薄膜の形成を試みたところ、溶媒の種類により、作製した薄膜の下地に対するぬれ性が変化し、特に溶媒としてメトキシプロパノールを用いる場合、強誘電体不揮発性メモリの下部電極材料として一般的である、白金（Pt）に対するぬれ性が向上することを見いだした。

【0006】このため、この発明の第1の強誘電体薄膜の形成方法によれば、成分元素としてSr（ストロンチウム）、Bi（ビスマス）、およびTa（タンタル）を含むBi（ビスマス）層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するに当たり、塗布液として、Sr、Bi、およびTaそれぞれの金属アルコキシドを含むメトキシプロパノール溶液を用いることを特徴とする。

【0007】また、この発明の第2の強誘電体薄膜の形成方法によれば、成分元素としてSr（ストロンチウ

ム)、Bi(ビスマス)、およびNb(ニオブ)を含むBi(ビスマス)層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するに当たり、塗布液として、Sr、Bi、およびNbそれぞれの金属アルコキシドを含むメトキシプロパノール溶液を用いることを特徴とする。

【0008】また、この発明の第3の強誘電体薄膜の形成方法によれば、成分元素としてSr(ストロンチウム)、Bi(ビスマス)、およびTi(チタン)を含むBi(ビスマス)層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するに当たり、塗布液として、Sr、Bi、およびTiそれぞれの金属アルコキシドを含むメトキシプロパノール溶液を用いることを特徴とする。

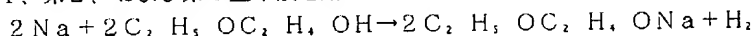
【0009】塗布液として、Sr、Bi、およびTa(またはNbまたはTi)のそれぞれの金属アルコキシドを含むメトキシプロパノール溶液を用いて強誘電体薄膜の形成をした場合には、薄膜の、下部電極の材料として一般的なPtに対するぬれ性が向上するので、例えば上部電極と下部電極とがショートするおそれが回避できる。よって、例えば強誘電体不揮発性メモリを歩留良く形成できる。

【0010】また、この発明の第1の薄膜形成用塗布液によれば、成分元素としてSr、Bi、およびTaを含むBi層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するための塗布液において、Sr、Bi、およびTaそれぞれの金属アルコキシドを含み、溶媒をメトキシプロパノールとしたことを特徴とする。

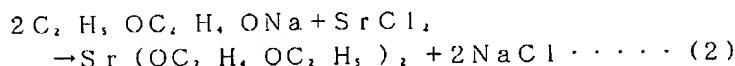
【0011】また、この発明の第2の薄膜形成用塗布液によれば、成分元素としてSr、Bi、およびNbを含むBi層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するための塗布液において、Sr、Bi、およびNbそれぞれの金属アルコキシドを含み、溶媒をメトキシプロパノールとしたことを特徴とする。

【0012】また、この発明の第3の薄膜形成用塗布液によれば、成分元素としてSr、Bi、およびTiを含むBi層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するための塗布液において、Sr、Bi、およびTiそれぞれの金属アルコキシドを含み、溶媒をメトキシプロパノールとしたことを特徴とする。

【0013】これら第1、第2、および第3塗布液を用*

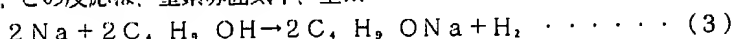


..... (1)



②Biソース源(Bi-n-ブトキシド)

Bi-n-ブトキシドは、以下の反応式(3)および(4)に従って合成することができる。まず、n-ブチルアルコールに金属ナトリウムを溶解してNa(ナトリウム)n-ブトキシド($\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$)を合成する(反応式(3)参照)。この反応は、窒素雰囲気中、室*



※いて強誘電体薄膜の形成をした場合には、薄膜の、下部電極の材料として一般的なPtに対するぬれ性が向上するので、例えば上部電極と下部電極とがショートするおそれの少ない強誘電体不揮発性メモリの実現が期待できる。ここで、塗布液を調整する際の各成分元素の量は、強誘電体薄膜に要求される組成に応じた量とする。また、溶媒の量は、塗布液に要求される粘度、形成される塗膜の膜質等を主に考慮して決定する。

【0014】

10 【実施例】以下、この出願の各発明の実施例について説明する。以下の説明中で挙げる使用材料及びその量、処理時間、処理温度、膜厚などの数値的条件は、これら発明の範囲内の好適例にすぎない。従って、これらの発明は、これら条件にのみ限定されるものではない。

【0015】1. 強誘電体薄膜形成用塗布液、それを用いた強誘電体薄膜の形成方法

この実施例では強誘電体薄膜形成用塗布液(以下、塗布液と称する場合がある。)を、Sr源であるSr(ストロンチウム)エトキシエトキシド($\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、Bi源であるBi(ビスマス)n-ブトキシド($\text{Bi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、およびTa源であるTa(タンタル)エトキシド($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)を含み、溶媒をメトキシプロパノール($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$)とするメトキシプロパノール溶液とした。Sr、Bi、Taそれぞれのソース源は、ここでは、出願人自らが合成により得ている。簡単に述べれば次のように合成している。

【0016】①Srソース源(Srエトキシエトキシド)

30 Srエトキシエトキシドは、以下の反応式(1)および(2)に従って合成することができる。まず、エトキシエチルアルコールに金属ナトリウムを溶解してNa(ナトリウム)エトキシエトキシド($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{ONa}$)を合成する(反応式(1)参照)。この反応は、窒素雰囲気中、室温で行う。そして、このNa(ナトリウム)エトキシエトキシドを塩化ストロンチウム(SrCl_2)と反応させて、Srエトキシエトキシドを合成する(反応式(2)参照)。

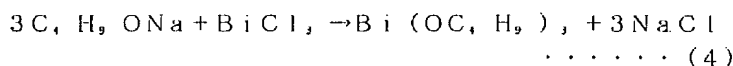
【0017】

※温で行う。そして、このNa(ナトリウム)n-ブトキシドを三塩化ビスマス(BiCl_3)と反応させて、Bi(ビスマス)n-ブトキシドを合成する(反応式(4)参照)。

【0018】

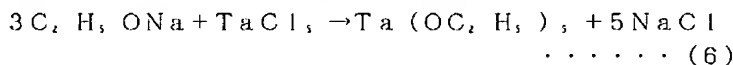
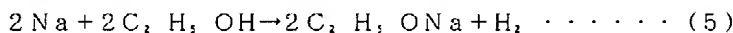
5

6



③ Taソース源 (Taエトキシド)

Taエトキシドは、以下の反応式 (5) および (6) に従って合成することができる。まず、エチルアルコールに金属ナトリウムを溶解してNa (ナトリウム) エトキシド (C_2H_5ONa) を合成する (反応式 (5) 参 *



上記合成で得た各ソース源は、塗布液調整用溶媒に、より高濃度で溶けるので好ましい。

【0020】実施例の塗布液は、Srエトキシエトキシド、Biエトキシド、およびTaエトキシドの各メトキシプロパノール溶液を、所定の割合で混合することにより調製した。具体的には、塗布液中のSr、Bi、およびTaのモル比がSr:Bi:Ta=0.7:2.3:2となり、またメトキシプロパノール溶液のモル濃度が0.25mol/lとなるように調製した。

【0021】この塗布液を用いると、成分元素としてSr、Bi、およびTaを含むBi層状化合物から成る強誘電体薄膜、具体的には $Sr_{0.7}Bi_{2.3}Ta_2O_{10}$ 、強誘電体薄膜 (以下、SrBiTaO薄膜と称する場合がある。) を湿式法の一つである、以下の方法を用いて基板上に形成することが出来る。

【0022】この実施例では、基板として厚さ0.6mmのSiウエハ上に、厚さ1000ÅのSiO₂膜を形成し、その上に厚さ600ÅのPt膜をスパッタ形成したものを用いた。そして、この基板のPt膜上に、この塗布液を滴下し、その直後に、基板を500rpmで5秒間、さらに2000rpmで30秒間回転させて塗布膜を形成した。この塗布膜を150℃で15分間乾燥し、さらに460℃で25分間仮焼成した。仮焼成により、塗布膜中の有機物分は完全に焼失する。この塗布膜の形成から仮焼成に至る処理をさらに3回、トータル4回行った後、酸素雰囲気中で10℃/分の加熱速度で800℃まで昇温し、800℃で1時間保持した。以上のようにして、厚さ0.2μmのSrBiTaO薄膜を形成した。

【0023】2. 強誘電体薄膜の分析

上述の方法で形成したSrBiTaO薄膜 (以下、実施例のSrBiTaO薄膜と称する場合がある。) に流れる電流をpAメータ (YHP社製、4140BpA METER/DC VOLTAGE SOURCE) を用いて測定し、電流密度 (A/cm^2) を算出する。このため、まず、SrBiTaO薄膜上に厚さ0.3μm、直径0.2mmの円形形状のPt膜を150個スパッタ法および公知のパターニング技術で形成し、その後、酸素雰囲気中で10℃/分の加熱速度で800℃まで昇温し、800℃で30分間保持する熱処理を施して、電流

* 照)。この反応は、窒素雰囲気中、室温で行う。そして、このNa (ナトリウム) エトキシドを五塩化タンタル ($TaCl_5$) と反応させて、Ta (タンタル) エトキシドを合成する (反応式 (6) 参照)。
【0019】

測定用の試料を形成した。この試料において、基板側のPt膜を下部電極とし、SrBiTaO薄膜上の150個のPt膜を上部電極として、簡易構造の150個のコンデンサ素子 (下部電極は150個のコンデンサ素子に共通の電極である。) であると見做した。そして、この150個のコンデンサ素子について、それぞれ上下の電極間に電圧を印加したときに、これら電極間に流れる電流の大きさを調べ、さらに、それぞれの電流密度を算出した。なお、電極間に流れる電流値を上部電極の面積で割った値が電流密度である。

【0024】また、溶媒としてメトキシプロパノールの代わりに、メトキシプロパノールとエチルアルコールとを同量ずつ混合したものを用いた以外は、実施例と同様な構成の塗布液を用いて、実施例と同様な方法で形成したSrBiTaO薄膜 (以下、比較例のSrBiTaO薄膜と称する場合がある。) についても同様に150個のコンデンサ素子を作製し、これらの電流密度についても実施例に対する比較例として算出した。

【0025】そして、それらの算出結果を検討したところ、150個のコンデンサ素子は、電流密度の大小によって、グループ分けされることが分かった。例えば、実施例および比較例のそれぞれにおいて、上部電極を正極、下部電極を負極として、これら電極間に1.0 (V) の電圧を印加したとき、150個のコンデンサ素子のうち、電流密度が、 $10^{-8} \sim 10^{-6} (A/cm^2)$ 程度であるものと、 $10^{-2} (A/cm^2)$ 程度と極端に大きなものとに区別することができた。これは、上下の電極の間に強誘電体膜が挟まれていれば電流密度は小さくなるのに対し、薄膜のぬれ性が悪くて一部薄膜が欠損していると上部電極と下部電極とが短絡し、コンデンサ素子としての機能を果たさないとされる。このため、(a) 電流密度が、 $10^{-8} \sim 10^{-6} (A/cm^2)$ 程度のコンデンサ素子は、強誘電体が上下の電極に挟まれたコンデンサ素子であるため、そのヒステリシス特性を測定することが可能である。

【0026】(b) 電流密度が、 $10^{-2} (A/cm^2)$ 程度のコンデンサ素子は、上部電極と下部電極とが短絡しており、強誘電体薄膜を挟んでいない部分が点在している。このため、そのヒステリシス特性を測定することが不可能である。

【0027】といえることから、(a)のコンデンサ素子を「測定可能なドット」とし、(b)のコンデンサ素子を「測定不可能なドット」として、実施例および比較例の試料について、それぞれのドット数を調べて表1に示した。

【0028】

【表1】

	比較例	実施例
測定可能なドット数	23	144
測定不可能なドット数	127	6

ヒステリシス特性を測定可能なドット数の比較

【0029】この表1からも理解できるように、比較例のSrBiTaO薄膜を用いた試料は、測定可能なドット数が150個中23個であるのに対し、実施例のSrBiTaO薄膜を用いた試料の測定可能なドット数は150個中144個と激増しており、このことから、実施例のSrBiTaO薄膜の、下部電極に対するぬれ性が向上していることがわかる。

【0030】以上の効果は、Taアルコキシドの代わりに、Nbアルコキシドを含む塗布液を用いて形成した薄膜、すなわち成分元素としてSr、Bi、Nbを含むBi層状化合物から成る強誘電体薄膜においても同様に得られる。Nbアルコキシドとしては、例えば、ペンタエトキシニオブ(Nb(OC₂H₅))₅を用いることが出来る。

【0031】また、Taアルコキシドの代わりに、Tiアルコキシドを含む塗布液を用いて形成した薄膜、すなわ

*わち成分元素としてSr、Bi、Tiを含むBi層状化合物から成る強誘電体薄膜においても同様に得られる。Tiアルコキシドとしては、例えば、テトラエトキシタン(Ti(OC₂H₅))₄を用いることが出来る。

【0032】

【発明の効果】上述した説明からも明らかなように、この発明の強誘電体薄膜の形成方法によれば、成分元素としてSr、Bi、およびTa（またはNbまたはTi）を含むBi層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するに当たり、塗布液として、Sr、Bi、およびTa（またはNbまたはTi）の金属アルコキシドを含むメトキシプロパノール溶液を用いる。

【0033】このため、形成した強誘電体薄膜の、下部電極の材料として一般的なPtに対するぬれ性が向上し、上部電極と下部電極とがショートするおそれの少ない強誘電体不揮発性メモリの実現が期待できる。

【0034】また、この発明の薄膜形成用塗布液によれば、成分元素としてSr、Bi、およびTa（またはNbまたはTi）を含むBi層状化合物から成る強誘電体薄膜を湿式法により形成するための塗布液を、Sr、Bi、およびTa（またはNbまたはTi）の金属アルコキシドを含むメトキシプロパノール溶液で構成する。

【0035】このため、この塗布液を用いて強誘電体薄膜の形成をした場合には、薄膜の下部電極の材料として一般的なPtに対するぬれ性が向上し、上部電極と下部電極とがショートするおそれの少ない強誘電体不揮発性メモリの実現が期待できる。

【0036】

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01L 29/788

29/792

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所